

氏 名	閻 新 蕾
学 位 の 専 攻 分 野 の 名 称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	甲理第146号 (文部科学省への報告番号甲第479号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2013年3月16日
学 位 論 文 題 目	The Study on the Interface of Carbon Nanotube/Polymer (CNT/Polymer) Nanocomposites by Raman and Tip-enhanced Raman Spectroscopy
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 尾 崎 幸 洋 (副査) 教 授 玉 井 尚 登 教 授 金 子 忠 昭 准教授 増 尾 貞 弘

最近、カーボンナノチューブやグラフェンなどのような炭素材料が基礎研究においても、応用研究においても注目されている。また、ポリマーナノコンポジットのように炭素材料を含む複合材料も注目されている。ポリマーナノコンポジットはポリマー中にフィラーを分散させたもので、もとのポリマーに比べその力学的物性や機械的物性が著しく向上する場合がある。これらの物性の改良にはポリマーとフィラーとの界面における相互作用が重要な役割を果たしていると考えられている。本学位論文の目的はラマン分光法ならびにチップ増強ラマン散乱 (Tip-enhanced Raman Scattering: TERS) 分光法を用いて界面におけるポリマーとナノフィラーの相互作用を調べることにある。TERS 法は数十 nm の空間分解能を持つので、界面の構造研究には非常に強力なものであるが、TERS 法を用いたポリマーナノコンポジットの界面の構造の研究は極めて少なく、新規性の高いものである。

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は3章から成る。第1章はラマン分光法を用いた Single-wall Carbon Nanotube/Polystyrene (SWCNT/PS) ナノコンポジットに関するものである。申請者はナノコンポジットを形成した時に SWCNT の G^- , G^+ , G バンドが高波数側にシフトすることを見いだした。そしてこのシフトが PS から SWCNT への機械的圧縮 (mechanical compression) によるものであると結論している。申請者はまた radial breathing mode (RBM) も高波数側にシフトしていることを見つけ、それが PS からの機械的圧縮と SWCNT の分離によるファンデアワールス効果によるものであると考えた。更に申請者は SWCNT そのものと SWCNT/PS のレーザー照射による温度上昇効果を比較し、ナノコンポジット中の SWCNT の熱膨張は PS からの機械的圧縮により抑制されると結論した。

第2章において申請者は TERS 法を用いた SWCNT/PS ナノコンポジットにおける SWCNT の分布と SWCNT と PS の界面における相互作用の研究を報告している。SWCNT/PS ナノコンポジットの TERS スペクトルは point-to-point (場所) 依存性を示した。特に SWCNT の G^- と G^+ バンドが明確な場所依存性を示した。この結果から申請者は PS から SWCNT への機械的圧縮が場所によって異なると結論した。また G^- バンドに比べ G^+ バンドのほうが TERS における増強度が高いことがわかった。この結果は、TERS では SWCNT のチューブ構造と界面における SWCNT の配向のため軸方向に沿った振動 (G^+ バンド) が円周

方向に沿った振動 (G^- バンド) よりも励起レーザー光とより強く共鳴していることを示唆している。

第3章はラマン分光法を用いた Multi-wall Carbon Nanotube (MWCNT)/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) ナノコンポジットのレーザーパワー依存性に関するものである。申請者は、レーザーパワーを上げると、MWCNT の D バンドと G バンドの強度比 (I_D/I_G) が大きく変化することを見つけた。一方 MWCNT そのものの I_D/I_G はレーザーパワーによってあまり変化しなかった。MWCNT/SBR の結果は、MWCNT の disorder の程度が減少したことを示唆する。MWCNT/SBR と MWCNT で I_D/I_G に関する結果が異なることは、MWCNT/SBR 中で MWCNT がレーザーパワーの増大の間に再配列することを示唆している。申請者はまた温度上昇に伴う MWCNT/SBR の G バンドのシフトが MWCNT そのものの G バンドのシフトより小さいことを見いだした。申請者はこの結果の説明として二つの可能性を与えている。一つはレーザーパワーが上昇した時に MWCNT/SBR 中の MWCNT が再配列し、disorder の程度あるいは欠陥の量が減少した可能性であり、もう一つは SBR から MWCNT への機械的圧縮により MWCNT が縮んだ可能性である。

論文審査結果の要旨

本論文はラマン分光法並びにチップ増強ラマン散乱 (Tip-enhanced Raman Scattering : TERS) 法を用いてポリマーナノコンポジットの構造と物性を研究したものである。TERS 法は最近、発展してきた増強ラマン散説法で、空間分解能が高く (最高10nm 程度) しかも金属ナノ粒子などを必要としない。

本論文の新規性、独創性、重要な結論は以下のようにまとめることができる。

1. TERS 法を用いてポリマーナノコンポジットの界面におけるポリマーとナノフィラーの相互作用を調べた。TERS 法を用いたポリマーナノコンポジットの研究は極めて珍しい。界面における相互作用を通常のラマン分光法 (空間分解能1 μ m) で調べることはほとんど不可能で、TERS (空間分解能約100nm あるいはそれ以下) を用いて初めて可能になるものである。申請者は in situ でしかも non-contact mode を用いて TERS 測定を行っているので、試料の分解なしに界面における相互作用を調べることに成功している。この研究を通じてポリマーナノコンポジットのような複合炭素材料の研究法として TERS 法が有用であることを示すことができた。
2. ラマン分光法と TERS 法を用いて Single-wall Carbon Nanotube (SWCNT)/Polystyrene (PS) ナノコンポジットの界面の相互作用の研究を行った。ラマンスペクトルは point-to-point (場所) 依存性を示さなかったが、TERS スペクトルははっきりした場所依存性を示した。TERS スペクトルの G^- と G^+ バンドの場所依存性から申請者は PS から SWCNT の機械的圧縮 (mechanical compression) に場所依存性があることを見いだした。このような結果は TERS 法を用いて初めて明らかになるものである。
3. ラマン分光法による SWCNT/PS ナノコンポジットの研究では SWCNT の G^- , G^+ , G' バンドの高波数シフトを見いだし、それが PS から SWCNT への機械的圧縮によると結論した。さらに Radius Breathing Mode (RBM) の高波数シフトが機械的圧縮と SWCNT の分離によるファンデルワールス効果を反映しているとした。
4. MWCNT/SBR のラマンスペクトルのレーザーパワー依存性の研究を行い MWCNT の D バンドと G バンドの強度比がレーザーパワーの上昇とともに大きく減少することを見いだし、これが MWCNT の再配列によることを示唆した。

本論文の内容はすでに Journal of Physical Chemistry C, Chemical Physics Letter に2編の論文として公表されている。また1編の論文が投稿中となっている。また関連論文が1編 Journal of Physical Chemistry C に公表されている。さらに申請者は国内外の会議で本論文の内容を自ら6回報告している。審査委員は本

論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、申請者が論文内容と用いた技法について十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても十分な能力を持つことを確認することが出来た。以上のことより、審査委員会は本論文の申請者が博士（理学）の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する。